

AY

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Int. Cl.:

C 09 b, 51/00

Deutsche Kl.:

22 a, 51/00

Patentamt

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift

1569 820

Aktenzeichen:

P 15 69 820.1 (O 12666)

Anmeldetag:

24. Juli 1967

Offenlegungstag: 5. November 1970

Ausstellungspriorität: —

24

Unionspriorität

25

Datum:

25. Juli 1966

7. Juli 1967

26

Land:

Luxemburg

31

Aktenzeichen:

51630

50049

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung neuer Farbstoffe sowie deren Anwendung

61

Zusatz zu:

62

Ausscheidung aus:

71

Anmelder:

L'Oreal, Paris

Vertreter:

Reitstötter, Prof. Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr. phil. Dr. techn. J.;  
Bunte, Dr.-Ing. W.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Kalopissis, Grégoire, Paris; Bugeaut, Andrée, Boulogne-sur-Seine;  
Gaston-Breten, Hubert, Paris (Frankreich)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 24. 5. 1968  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1569 820

Prof. Dr. Dr. J. Reistötter  
Dr.-Ing. W. Dönte  
Patentanwälte  
MÜNCHEN 15, Haydnstraße 5

1569820  
Serie 126  
13046

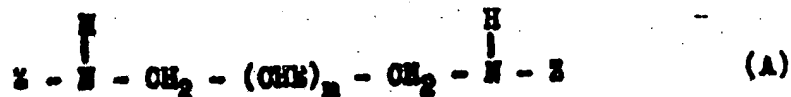
24. JULI 1967  
17/1105

L'ORÉAL in Paris (Frankreich)

Verfahren zur Herstellung neuer Farbstoffe sowie deren  
Anwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Farbstoffe, die durch Vereinigung zweier Verbindungen gebildet werden, welche entweder selbst Farbstoffe oder Ausgangsprodukte für Farbstoffe sind, mittels einer kovalenten Bindung. Dadurch weisen die neuen Farbstoffe Vorteile auf, die im Zusammenhang mit ihrem ziemlich erhöhten Molekulargewicht stehen.

Diese Farbstoffe haben die folgende allgemeine Formel:



009845/1699

BAD ORIGINAL

worin  $Z$  den Rest eines Nitrofarbstoffes der Benzolreihe, eines  
 oder eines Azofarbstoffes  
 Anthrachinonfarbstoffes,  $X$  Wasserstoff oder die Hydroxylgruppe  
 und  $m$  eine ganze Zahl zwischen 0 bis einschl. 4 bedeuten.

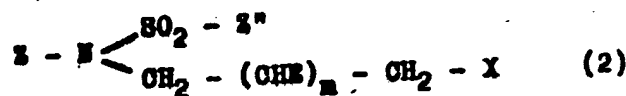
Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Herstel-  
 lung der Additionssalze dieser Farbstoffe mit Säuren und der  
 quarternären Ammoniumsalze sowie der Mono- und Polyhydroxy-  
 alkyl- und der Mono- und Polyaminoalkylderivate der Farb-  
 stoffe (A).

Die Farbstoffe der Formel (A) können folgendermassen  
 erhalten werden:

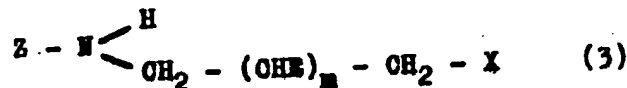
a) Es wird von einer Verbindung der allgemeinen Formel



ausgegangen, die mit einer Verbindung der allgemeinen  
 Formel



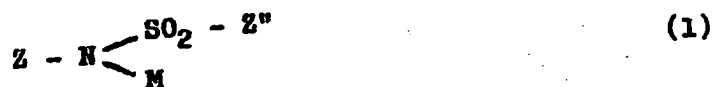
oder der Formel



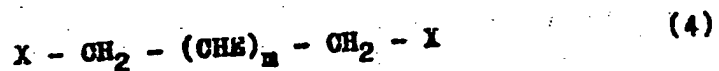
worin  $Z$  und  $m$  die oben angegebene Bedeutung haben,  $Z''$  ein

Phenyl- oder Tolyradikal, M ein Alkali- oder Erdalkali-  
metall, X Halogen und E Wasserstoff oder die Hydroxyl-  
gruppe bedeuten, kondensiert wird. Anschliessen werden  
die Sulfonamidfunktionen der erhaltenen Produkte hydroly-  
siert.

b) Es wird von einer Verbindung der allgemeinen Formel

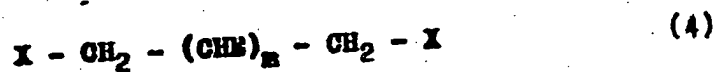


ausgegangen, worin Z, Z'' und M die oben angegebene Be-  
deutung haben, die mit einem Dihalogenalkan der Formel

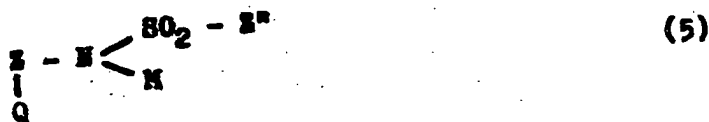


worin X Halogen bedeutet, in Gegenwart von Dimethyl-  
formamid kondensiert und anschliessend die Sulfonamid-  
funktionen der erhaltenen Produkte hydrolysiert werden.

c) Es wird von einem Dihalogenalkan der Formel



ausgegangen, das mit einer Verbindung der Formel

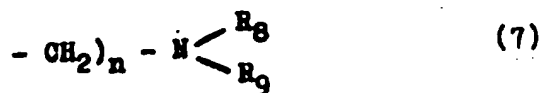


BAD ORIGINAL

worin Z<sup>n</sup>, Z und M die oben angegebene Bedeutung haben und Q ein Halogenatom, wie Chlor oder Brom, bedeutet, kondensiert wird. Nach der Kondensation wird das Halogenatom Q durch Umsetzung mit einem Amin der allgemeinen Formel



worin R<sub>5</sub> eine niedrige Alkyl- bzw. Alkoxyalkylgruppe oder eine Kette



in welcher R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sein können, und Halogen, ein niedriges Alkyl- bzw. Hydroxyradikal, Acetyl oder Teile eines Heterocyclus sein können, und n eine ganze Zahl zwischen 2 und einschliesslich 6 bedeuten, substituiert; anschliessend werden die Sulfonamidfunktionen der erhaltenen Produkte hydrolysiert. Um die Löslichkeit der Farbstoffe in Wasser und die Affinität derselben für verschiedene Fasern zu verbessern, können die erhaltenen Farbstoffe noch bestimmten Umwandlungen unterworfen werden, wie z.B. Quarternisierung der ursprünglich vorhandenen oder im Verlauf der Reaktion eingeführten tertiären Aminofunktionen; zu diesem Zweck werden

BAD ORIGINAL

009845/1699

die Farbstoffe in üblicher Weise durch Umsetzung mit einem niedrigen Alkylhalogenid oder Arylhalogenid oder einem Dialkylsulfat in einen quarternären Farbstoff übergeführt. Für den Fall, dass die Quarternisierung mit einem aliphatischen extranuclearen Amin durchgeführt wird, tritt keine Änderung der ursprünglichen Farbe der Ausgangssubstanz ein. Im Gegensatz dazu können in bestimmten Fällen aromatische Amine eine Änderung der ursprünglichen Farbe hervorrufen.  $\beta$ ) Umwandlung eines Farbstoffes gemäss der Erfindung in eine Mono- oder Polyhydroxyalkylverbindung durch Kondensation einer oder mehrerer primärer oder sekundärer Aminogruppen desselben mit einem Halogensubstitutionsprodukt eines aliphatischen Mono- oder Polyalkohols.

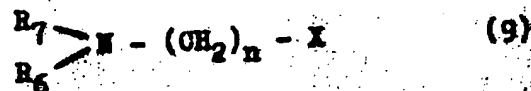
$\gamma$ ) Umwandlung eines Farbstoffes gemäss der Erfindung in eine Mono- oder Polyaminoalkylverbindung durch Kondensation einer oder mehrerer sekundärer Aminogruppen eines Farbstoffes der Formel (A) mit einem primären oder sekundären Monohalogenalkylamine der Formel



worin X und n die oben angegebene Bedeutung haben und  $R_4$  ein niedriges Alkylradikal bedeutet oder mit einem tertiären Amin der Formel

BAD ORIGINAL

009845/1699



worin  $X$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung haben,  $R_7$  und  $R_6$  gleiche oder verschiedene niedrige Alkylradikale, die auch Teile eines Heterocyclus sein können, bedeuten.

Im Falle der Kondensation mit einem tertiären Amin der Formel (9) kann der Amino-Alkylierung gewünschtensfalls eine Quarternisierung folgen.

BAD ORIGINAL

009846/1699

Bei diesen Alkylierungen der Farbstoffe wird eine Vertiefung der Farbnuance erzielt.

Die Farbstoffe gemäss vorliegender Erfindung können vorteilhafterweise für eine grosse Anzahl industrieller Verwendungszwecke Anwendung finden, wie z.B. in der Textilindustrie, insbesondere zum Färben von Keratinfasern. Ein besonders interessantes Verwendungsgebiet ist ihre Verwendung zur Färbung von Haaren.

Es ist bekannt, dass die Technik des Färbens verschiedener synthetischer und natürlicher Fasern darauf beruht, dass eine mehr oder weniger grosse Anzahl von Einzelfarbstoffen in Mischung verwendet wird. Bei Verwendung dieser Mischungen treten im Verlauf des Färbens sehr oft schwer lösbare Probleme auf, im besonderen was die Übereinstimmung der Affinitäten der gleichzeitig verwendeten Farbstoffe betrifft, sowie bezüglich der Übereinstimmung der Aufziehgeschwindigkeit der Farbstoffe auf die Fasern und die Waschfestigkeit. Bei der Verwendung der Mischungen ergeben sich oft Schwierigkeiten sowohl hinsichtlich der Bereitung der Mischungen als auch ihrer Anwendung. Die Verwendung der Farbstoffe gemäss der Erfindung löst nun dieses Problem zum Teil, da ein einziger Farbstoff die Färbeseigenschaften von zwei Farbstoffen aufweist, die ihm als Ausgangsprodukte dienten.

Ausserdem weisen die Farbstoffe gemäss der Erfindung noch einen beachtenswerten Vorteil gegenüber den sogenannten

BAD ORIGINAL

009845/1699



Dispersionsfarbstoffen auf, die bis jetzt für das Färben von Haaren verwendet wurden.

So wurde bei den nach dem gegenwärtigen Stand der Technik verwendeten Haarfarben versucht, als Grundfarbstoffe gemeinsam mit Direktfarbstoffen Derivate des Nitro-p-phenyldiamins, ferner für Wolle in üblicher Weise zur Verwendung gelangende Farbstoffe und sogenannte Dispersionsfarbstoffe, zu verwenden. Die Ergebnisse mit diesen Farbstoffen blieben immer mittelmässig, da den Farbstoffen die Affinität für das Keratin mangelt (Haarfärbung) und die mit diesen Farbstoffen erzielten Färbungen nur eine geringe Waschfestigkeit aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemässen Farbstoffe, wenn sie an Stelle der Dispersionsfarbstoffe zur Anwendung gelangen, sowohl hinsichtlich der Waschfestigkeit als auch hinsichtlich der Affinität Vorteile zeigen.

Diese gleichen Vorteile der besseren Waschfestigkeit und Affinität finden sich auch dann, wenn die Anwendung der Farbstoffe gemäss der Erfindung mit der Anwendung von Dispersionsfarbstoffen in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Butylenglykol oder Benzylalkohol, verglichen werden.

Die Farbstoffe gemäss vorliegender Erfindung erbringen auch eine Reihe von Vorteilen, die mit dem beträchtlich erhöhten Molekulargewicht im Zusammenhang stehen.

Bei der Färbung von Haaren kommt es häufig vor, dass die Haare auf einem Teil ihrer Länge bereits teilweise entführt

sind. Beim Färben derartiger Haare sind zwei Arten von Fasern vorhanden, die, vom Standpunkt der Affinität des Farbstoffes für beide Teile aus betrachtet, immer ein schwieriges Problem darstellen, u.zw. bezüglich der Selektivität.

Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass die Verwendung der Farbstoffe gemäss vorliegender Erfindung eine gleichmässige Verteilung der Färbung herbeiführt. Diese Eigenschaft kann mit dem beträchtlich erhöhten Molekulargewicht und mit der Verminderung der Penetration des entfärbten Teiles der Haare, der sehr leicht mit den üblichen Farbstoffen gefärbt werden kann, in Zusammenhang gebracht werden.

Auf die gleiche Weise wie oben angeführt, kann ein Parallelfall auftreten bei Haaren, die vorher einer Dauerwellbehandlung unterworfen wurden. Auch in diesem Fall sind, wie im Fall der Färbung, zwei Partien vorhanden - eine, die bereits dauergewellt ist und eine andere, an der Wurzel der Haare, die noch in ihrer natürlichen Form vorliegt; die erstere Partie ist wesentlich leichter zu färben als die zweite, wobei eine nicht einheitliche Färbung entstehen kann. Ein Vorteil der Farbstoffe gemäss der vorliegenden Erfindung ergibt sich also auch aus der Tatsache, dass sie geeignet sind auf solchen Haaren eine einheitliche Färbung zu erzielen.

Es wurde ferner beobachtet, dass diese Farbstoffe für den Fall des Färbens sehr stark entfärbter Haare sehr günstig

009845/1699

BAD ORIGINAL

sind, ein Fall der in der Praxis sehr häufig vorkommt, und bei dem sehr günstige Ergebnisse erzielt wurden.

Die Farbstoffe aus polyfunktionellen Verbindungen bieten viele Möglichkeiten für Reaktionen, Vernetzung und Kondensation und können in diesem Fall wertvolle Zwischenprodukte bei der Synthese bilden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zum Färben von Haaren, das darin besteht, dass die Haare mit einer vorzugsweise 0,1 bis 3% wässrigen Lösung wenigstens eines Farbstoffes der Formel (A)



eines Additionsalzes mit Säuren, eines quarternären Ammoniumsalzes, eines Mono- oder Polyhydroxyalkylderivates bzw. eines Mono- oder Polyaminoalkylderivates eines solchen Farbstoffes, mit einem pH-Wert von 4 bis 10, insbesondere 5 bis 9, imprägniert, 5 bis 30 Minuten lang bei 15 bis 35°C einwirken gelassen, sodann gespült, gewaschen und getrocknet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Mittel zur Durchführung des Verfahrens zum Färben von Keratinfasern insbesondere von Haaren, das aus einer wässrigen Lösung wenigstens eines Farbstoffes der allgemeinen Formel (A), eines

Additionssalzes mit Säuren, eines quaternären Ammoniumsalzes, eines Mono- oder Polyhydroxyalkylderivates bzw. eines Mono- oder Polyaminoalkylderivates eines solchen Farbstoffes besteht.

Das Mittel gemäss vorliegender Erfindung kann noch verschiedene Zusätze, wie sie in der Technik des Färbens von Keratinfasern üblich sind, enthalten, wie z.B. organische Lösungsmittel, Verdickungsmittel, Netzmittel und Festiger. Die Konzentration an Farbstoffen gemäss der vorliegenden Erfindung kann je nach dem Verwendungszweck variiert werden, doch soll sie vorzugsweise zwischen 0,1 und 3% liegen.

Weiters kann das Mittel ausser einem der löslichen Farbstoffe gemäss der Erfindung auch noch andere lösliche Farbstoffe gemäss der Erfindung oder auch andere bekannte und für die Färbung von Keratinfasern verwendbare Farbstoffe enthalten, wie z.B. Nitrofarbstoffe und ihre Substitutionsprodukte, Azofarbstoffe und Anthrachinonfarbstoffe.

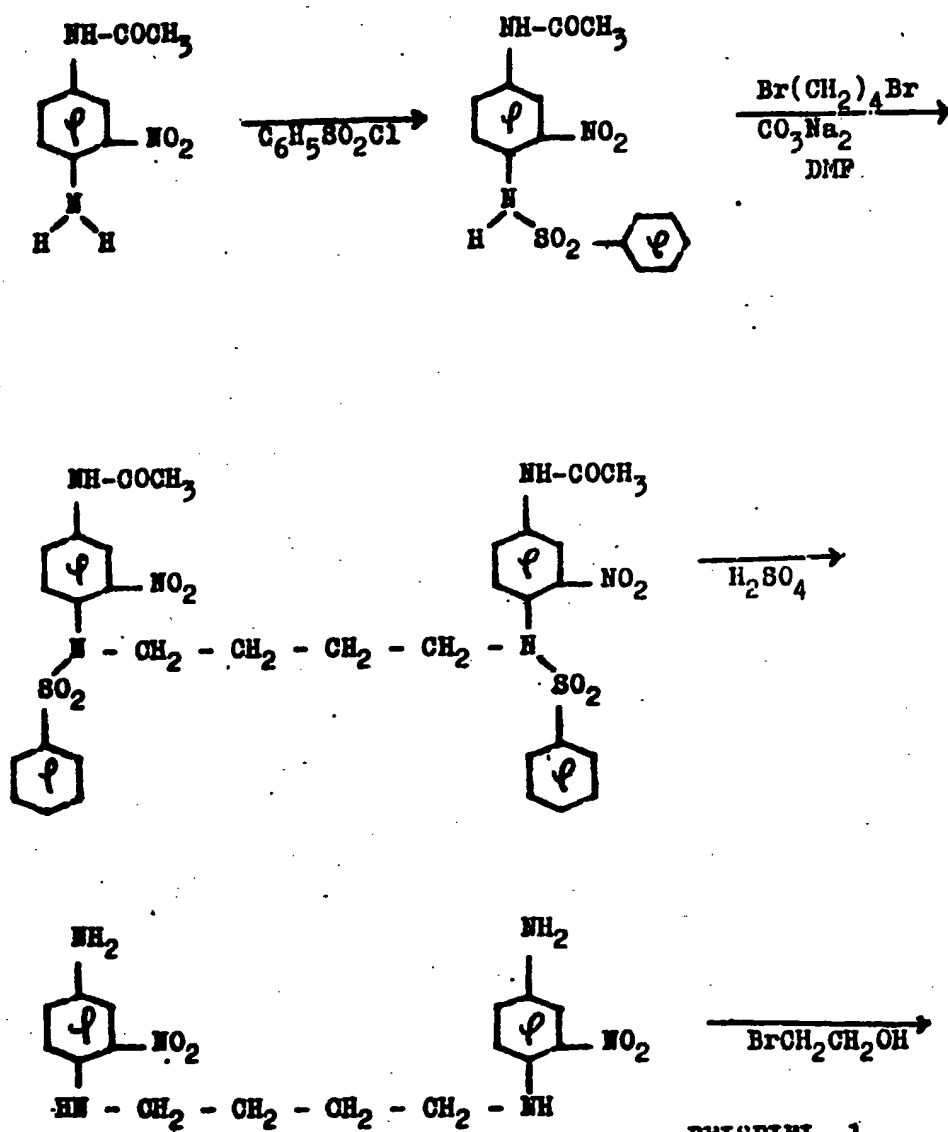
Der pH-Wert des erfindungsgemässen Mittels soll 4 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9, betragen.

Zur näheren Erläuterung des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung werden im folgenden mehrere Ausführungsformen derselben an Hand von Beispielen beschrieben.

BAD ORIGINAL

009845/1699

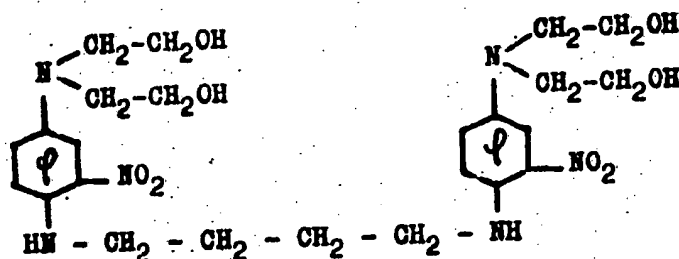
**B e i s p i e l e 1 und 2:** Herstellung von N,N'-Di-  
[2-nitro-4-amino-phenyl]-tetramethyldiamin und N,N'-Di-  
{2-nitro-4-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-phenyl}-tetramethylen-  
diamin



BEISPIEL 1

009845/1699

BAD ORIGINAL



## BEISPIEL 2

**Beispiel 1:** Herstellung von N,N'-Di-[2-nitro-4-amino-phenyl]-tetramethyldiamin.

**1. Stufe:** Herstellung von 1-Benzolsulfonylamino-2-nitro-4-acetaminobenzol

Dieses Produkt wird in üblicher Weise durch Umsetzung von Benzolsulfochlorid mit 1-Amino-2-nitro-4-acetaminobenzol in Pyridin hergestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 199°C.

**2. Stufe:** Herstellung von N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[2-nitro-4-acetamino-phenyl]-tetramethyldiamin

Man löst 670 g (2 Mol) 1-Benzolsulfonylamino-2-nitro-4-acetaminobenzol in 2 l Dimethylformamid, das vorher auf 120°C erhitzt wurde. Während die Temperatur auf 120°C gehalten wird, fügt man zu der Reaktionsmischung 318 g (3 Mol) wasserfreies Natriumcarbonat und anschliessend <sup>tropfenweise</sup> 179 cm<sup>3</sup> (1,5 Mol) 1,4-Dibrombutan hinzu. Nach zweistündigem Erhitzen kühlt man ab, verdünnt mit der fünffachen Menge Wasser und filtriert das Rohprodukt ab.

Nach dem Waschen des Rohproduktes mit 2 l siedender Essigsäure werden 694 g N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[2-nitro-4-acetamino-phenyl]-tetramethyldiamin durch Absaugen gewonnen, das fast rein ist und unter Zersetzung bei 296°C schmilzt.

3. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-[2-nitro-4-amino-phenyl]-tetramethyldiamin

In 2435 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure werden bei einer Temperatur von 0 bis 10°C nach und nach unter Rühren 696 g (0,95 Mol) N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[2-nitro-4-acetamino-phenyl]-tetramethyldiamin eingetragen. Danach wird die Reaktionsmischung 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschliessend werden vorsichtig 4850 cm<sup>3</sup> Eiswasser zugefügt; wobei die Temperatur 95°C nicht überschreiten darf. Dabei fällt das N,N'-Di-[2-nitro-4-acetamino-phenyl]-tetramethyldiamin aus. Dieses Produkt wird nicht isoliert, sondern als Suspension in verdünnter Schwefelsäure 3 Stunden auf einem siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen abgesaugt. Das in Form des Sulfates vorliegende Produkt ergibt nach Behandeln mit einer Ammoniaklösung 283 g N,N'-Di-[2-nitro-4-amino-phenyl]-tetramethyldiamin, das nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Trocknen im Vakuum bei 100°C einen Schmelzpunkt von 240°C aufweist.

Analyse	berechnet für $C_{16}H_{20}N_6O_4$	gefunden
C %	53,33	53,45 - 53,45
H %	5,56	5,41 - 5,43
N %	23,33	23,46 - 23,21

## B e i s p i e l 2:

4. Stufe: Herstellung des N,N'-Di-{2-nitro-4-[bis-( $\beta$ -hydroxy-  
ethyl)-amino]-phenyl}-tetramethylen-diamin

250 g (0,7 Mol) N,N'-Di-{2-nitro-4-amino-phenyl}-tetramethylen-diamin werden mit 1 kg (5,6 Mol) Äthylenglykolbromhydrin 70%ig, 250 cm<sup>3</sup> Wasser, 250 cm<sup>3</sup> Äthanol und 280 g (2,8 Mol) Calcium-carbonat 2 Stunden auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in 2,5 l 4n-Salzsäure gegossen, auf 0° abgekühlt und das erhaltene Produkt, das als Dichlorhydrat vorliegt, abgesaugt. Dieses Dichlorhydrat ergibt nach dem Behandeln mit Ammoniak 285 g N,N'-Di-{2-nitro-4-[bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-4-amino]-phenyl}-tetramethylen-diamin, welches nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung von Methylisobutyl-  
keton/Äthylalkohol bei 144°C schmilzt.

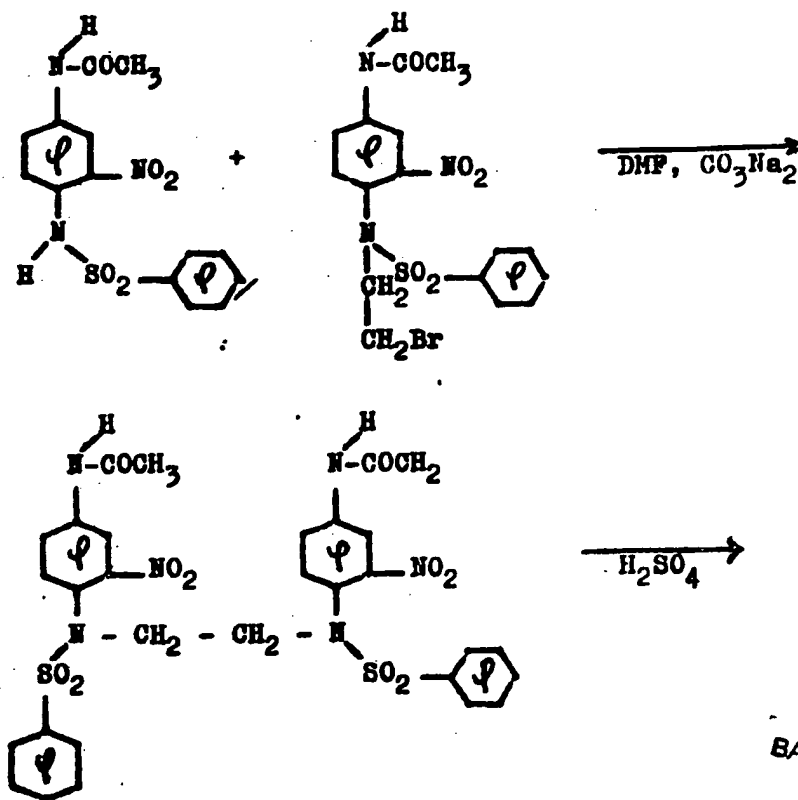
BAD ORIGINAL

009845/1699

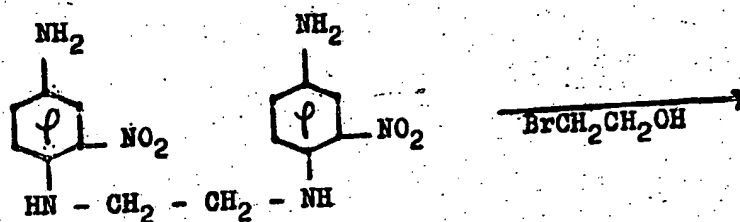


Analyse	berechnet für $C_{24}H_{36}N_6O_8$	gefunden
C %	53,73	53,61 - 53,76
H %	6,71	6,91 - 6,71
N %	15,67	15,53 - 15,59

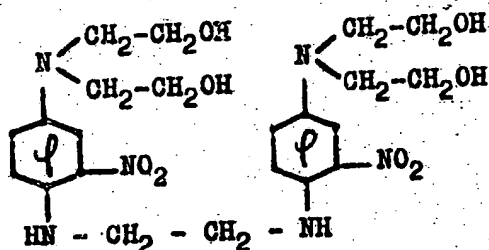
Beispiele 3 und 4: Herstellung von N,N'-Di-  
[2-nitro-4-amino-phenyl]-Äthylendiamin und von N,N'-Di-[2-  
nitro-4-[bis-(8-hydroxyäthyl)-amino]-phenyl]-Äthylendiamin



BAD ORIGINAL



## BEISPIEL 3



## BEISPIEL 4

**Beispiel 3:** Herstellung von N,N'-Di-2-nitro-4-amino-phenyl-äthylendiamin.

**1. Stufe:** Herstellung von 1-{(N-Benzolsulfonyl)-N-(2-brom-äthyl)-2-amino}-2-nitro-4-acetaminobenzol

Man trägt 234,5 g (0,7 Mol) 1-Benzolsulfonylamino-2-nitro-4-acetaminobenzol unter Rühren in 1250 cm<sup>3</sup> Wasser ein, dem vorher 39,2 g (0,7 Mol) Kalk zugesetzt wurden. Anschliessend wird noch 3 Stunden weiter gerührt, sodann die Calciumverbindung abgesaugt und bei 50°C im Vakuum getrocknet.

BAD ORIGINAL

009845/1699

Die so erhaltene Calciumverbindung wird in 1200 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid, welches vorher auf einem siedenden Wasserbad erhitzt wurde, in Lösung gebracht. Unter heftigem Rühren werden so rasch als möglich 263 g (1,4 Mol) 1,2-Dibromäthan hinzugefügt und die Reaktionsmischung noch 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad belassen. Nach dem Abkühlen und Zusatz von 2 l Wasser werden 290 g 1- $\{[(N\text{-Benzolsulfonyl})\text{-}N\text{-(2-bromäthyl)}]\text{-amino}\}$ -2-nitro-4-acetaminobenzol abgesaugt. Zur Entfernung des restlichen Ausgangsproduktes wird das gewonnene Produkt mit 2n-Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Essigsäure schmilzt es bei 153°C.

Analyse	berechnet für $C_{16}H_{16}O_5N_3S Br$	gefunden
C %	43,43	43,65 - 43,64
H %	3,61	3,72 - 3,59
N %	9,50	9,76 - 9,50

2. Stufe: Herstellung von  $N,N'$ -Di- $\{[Benzolsulfonyl]\}$ - $N,N'$ -di- $\{2\text{-nitro-4-acetamino-phenyl}\}$ -Äthylendiamin  
50,25 g (0,15 Mol) 1-Benzolsulfonylamino-2-nitro-4-acetaminobenzol werden in 450 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid, welches vorher auf

BAD ORIGINAL

009845/1699

90°C erhitzt wurde, gelöst. Dann werden 23,85 g (0,225 Mol) wasserfreies Natriumcarbonat und anschliessend 66,3 g (0,15 Mol) 1-((N-Benzolsulfonyl)-N-(β-bromäthyl)-amino)-2-nitro-4-acetaminobenzol hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden auf 120°C erhitzt, nachher abgekühlt und in 2 l Eiswasser gegossen. Man saugt ab, wäscht mit einer n-Natriumcarbonatlösung, anschliessend mit Wasser und erhält 64 g Rohprodukt, das nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung Essigsäure/Wasser und danach mit Essigsäure 40 g praktisch reines N,N'-Di-(Benzolsulfonyl)-N,N'-di-(2-nitro-4-acetamino-phenyl)-Äthylendiamin ergibt, welches bei 248°C schmilzt.

3. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-(2-nitro-4-amino-phenyl)-Äthylendiamin

Man löst 62,64 g (0,09 Mol) N,N'-Di-(Benzolsulfonyl)-N,N'-di-(2-nitro-4-acetamino-phenyl)-Äthylendiamin bei einer Temperatur von 25°C in 250 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen; nachher werden vorsichtig 500 cm<sup>3</sup> Eiswasser zugesetzt, wobei die Temperatur 95°C nicht überschreiten darf. Das dabei anfallende orangerote N,N'-Di-(2-nitro-4-acetamino-phenyl)-Äthylendiamin wird nicht isoliert, sondern die Suspension in verdünnter Schwefelsäure 3 Stunden lang auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das erhaltene Produkt, welches in Form des gelb gefärbten Sulfates vorliegt, abgesaugt. Dieses Sulfat ergibt nach dem Behandeln mit Ammoniak 28 g N,N'-Di-(2-nitro-4-amino-

BAD ORIGINAL

009845/1699

phenyl-Äthylendiamin, welches nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Trocknen im Vakuum bei 100°C einen Schmelzpunkt von 235°C aufweist.

Analyse	berechnet für $C_{14}H_{16}N_6O_4$	gefunden
C %	50,60	50,40 - 50,50
H %	4,82	4,96 - 4,85
N %	19,28	19,47 - 19,33

#### Beispiel 4:

##### 4. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-{2-nitro-4-[Bis-(β-hydroxy-äthyl)-amino]-phenyl}-Äthylendiamin

Man erhitzt 3,2 g (0,01 Mol) N,N'-Di-2-nitro-4-amino-phenyl-Äthylendiamin mit 14,3 g (0,08 Mol) 70%igem Äthylenglykol-bromhydrin, dem 3 cm<sup>3</sup> Wasser, 3 cm<sup>3</sup> Alkohol und 4 g (0,04 Mol) Calciumcarbonat zugesetzt wurden, 2 Stunden auf einem siedenden Wasserbad. Hierauf wird die Reaktionsmischung abgekühlt und in 30 cm<sup>3</sup> 5n-Salzsäure, welche mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wurde, eingetragen. Durch Filtrieren wird 1 g des unerwünschten Chlorhydrates entfernt, das Filtrat wird mit Ammoniaklösung alkalisch gemacht und 2,5 g N,N'-Di-2-nitro-4-[Bis-(β-hydroxyäthyl)-amino]-phenyl-Äthylendiamin abgesaugt,

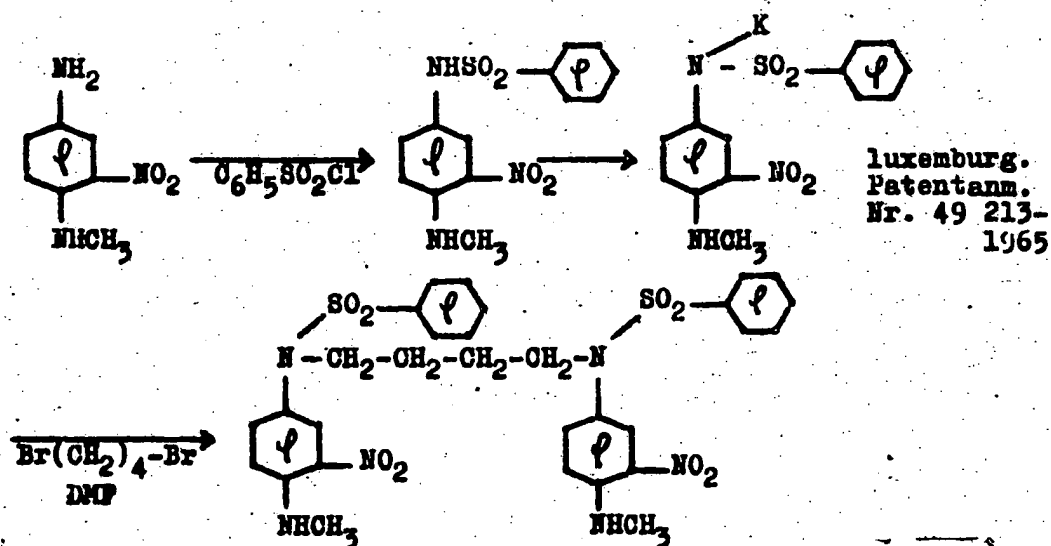
BAD ORIGINAL

009845/1699

welches nach dem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser bei 196°C schmilzt.

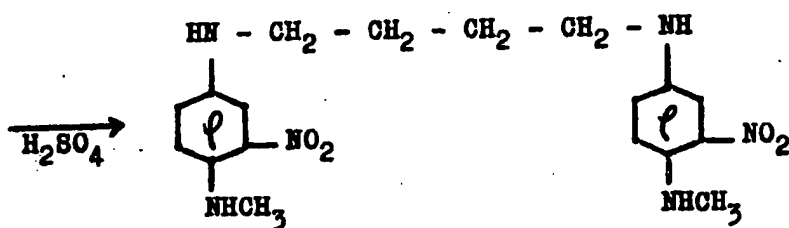
Analyse	berechnet für $C_{22}H_{32}N_6O_8$	gefunden
C %	51,97	52,17 - 52,19
H %	6,30	6,55 - 6,41
N %	16,53	16,39 - 16,29

**B e i s p i e l 5 und 6:** Herstellung von N,N'-Di-  
[3-nitro-4-methylamino-phenyl]-tetramethyldiamin und des  
Tetrachlorhydrates von N,N'-Bis-[3-diäthylaminoäthyl]-N,N'-  
di-[3-nitro-4-methylamino-phenyl]-tetramethyldiamin

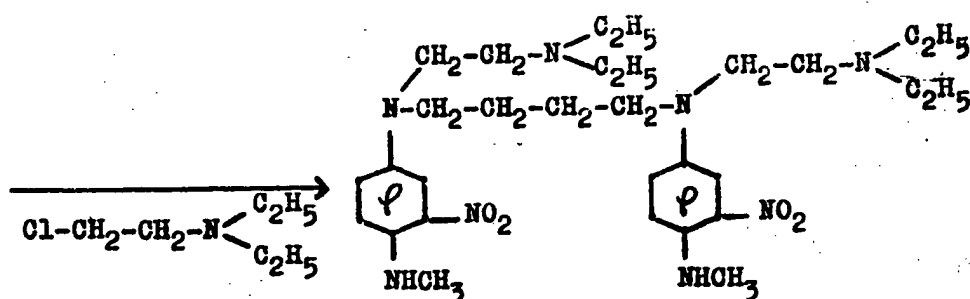


BAD ORIGINAL

009845/1699



## BEISPIEL 5



## BEISPIEL 6

**Beispiel 5:** Herstellung von N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-methylamino-phenyl-tetramethyldiamin

**1. Stufe:** Herstellung von N,N'-Di-benzolsulfonyl-N,N'-di- $\beta$ -nitro-4-methylamino-phenyl-tetramethyldiamin

207 g (0,6 Mol) der Kaliumverbindung des 1-Methylamino-2-nitro-4-benzolsulfonylamino-benzols (luxemburgische Patentanmeldung Nr. 49 213 - 1965) werden in 600 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid, welches vorher auf 95°C erhitzt wurde, gelöst; während die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur gehalten wird, werden tropfen-

BAD ORIGINAL

009845/1699

weise 37,6 cm<sup>3</sup> (0,315 Mol) 1,4-Dibrombutan hinzugefügt. Nach weiteren 45 Minuten Erhitzen wird abgekühlt; durch Absaugen können 170 g N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[3-nitro-4-methylamino-phenyl]-tetramethyldiamin gewonnen werden, welches nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid bei 245°C schmilzt.

Analyse	berechnet für C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	gefunden
C %	53,88	53,78 - 53,70
H %	4,79	4,93 - 4,97
N %	12,27	12,45 - 12,40

2. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-[3-nitro-4-methylamino-phenyl]-tetramethyldiamin

168 g (0,252 Mol) der in der 1. Stufe gewonnenen Benzolsulfonylverbindung werden in 750 cm<sup>3</sup> eiskühle konz. Schwefelsäure gelöst. Wenn vollständige Lösung eingetreten ist, wird die Reaktionsmischung 24 Stunden lang bei Raumtemperatur belassen und nachher auf 8 kg Eis gegossen.

Das in Form des Sulfates erhaltene Produkt wird mit 500 cm<sup>3</sup> Pyridin auf einem siedenden Wasserbad behandelt. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält

009845/1699

BAD ORIGINAL



89 g N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-methylamino-phenyl-tetramethylen-diamin, das nach dem Umkristallisieren aus Pyridin bei 210°C schmilzt.

**B e i s p i e l 6:**

3. Stufe: Herstellung des Tetrachlorhydrates von N,N'-Bis- $\beta$ -diäthylaminoäthyl-N,N'-di- $\beta$ -nitro-4-methylamino-phenyl-tetramethylen-diamin

Man erhitzt 95 g (0,245 Mol) des nach Beispiel 5, 2. Stufe erhaltenen Tetramethylen-diamins in 950 cm<sup>3</sup> Chlorbenzol unter Rückflussekühlung. Nach und nach werden 332 g (2,45 Mol)  $\beta$ -Di-äthylaminoäthylchlorid hinzugefügt; die Reaktionsmischung wird weitere 3-Stunden unter Rückflussekühlung erhitzt, auf 0° abgekühlt und das erhaltene Dichlorhydrat rasch abgesaugt.

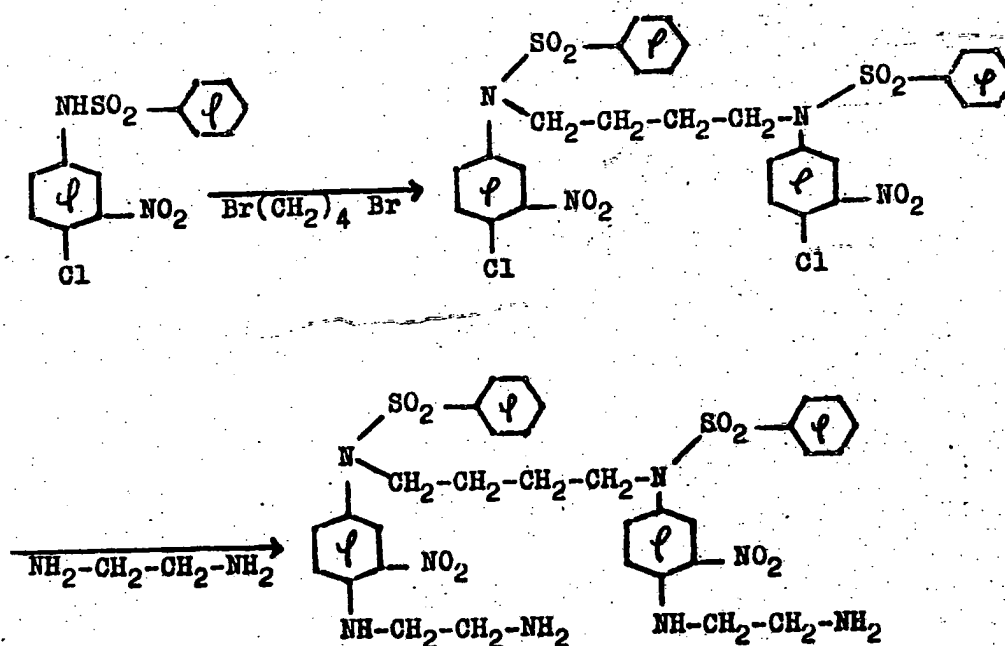
Dieses Rohprodukt wird mit einer ausreichenden Menge 2n-Natriumcarbonatlösung versetzt und das gewünschte Produkt mit Methylisobutylketon extrahiert. Die Methylisobutylketon-Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und nachher das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Der ölige Rückstand wird in Propanol gelöst; nach dem Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in die eiskühle, propanolische Lösung werden durch Absaugen 111 g des Tetrachlorhydrates von N,N'-Bis- $\beta$ -diäthylaminoäthyl-N,N'-di- $\beta$ -nitro-4-methylamino-phenyl-tetramethylen-diamin gewonnen. Das so erhaltene Produkt schmilzt nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung von Äthanol/konz. Salzsäure unter Zersetzung bei 150°C.

BAD ORIGINAL

009845/1699

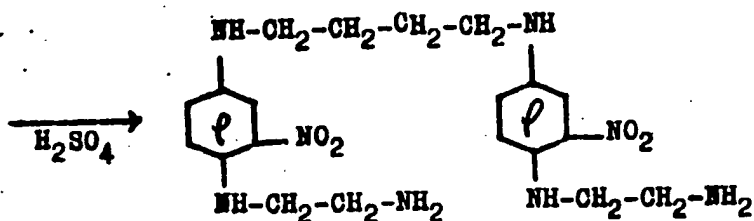
Analyse	berechnet für $C_{30}H_{54}O_4N_8Cl_4$	gefunden
C %	49,18	49,27 - 49,20
H %	7,38	7,68 - 7,50
N %	15,30	15,14 - 15,22

Beispiel 7: Herstellung von N,N'-Di-3-nitro-4-(β-amino-äthylamino)-phenyl-tetramethyldiamin



BAD ORIGINAL

009845/1639



1. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-  
[3-nitro-4-chlor-phenyl]-tetramethylendiamin

Man löst 50 g (0,16 Mol) 2-Nitro-4-benzolsulfonylamino-1-chlorbenzol in 400 cm<sup>3</sup>, auf einem siedenden Wasserbad vorerhitztes, Dimethylformamid, fügt 23,6 g (0,4 Mol) 95%igen gebrannten Kalk hinzu und, während man die Reaktionsmischung auf dem kochenden Wasserbad belässt, tropfenweise 16,7 cm<sup>3</sup> (0,14 Mol) 1,4-Di-brombutan zu. Nach 2-stündigem Erhitzen und Abkühlen werden 100 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt. Darin einer Menge von 40 g abgeschiedene N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[3-nitro-4-chlor-phenyl]-tetramethylendiamin schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure bei 193°C.

Analyse	berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	gefunden
N %	8,25	8,39 - 8,49
S %	9,42	9,47 - 9,32

009845/1699

BAD ORIGINAL

**2. Stufe:** Herstellung von N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-  
[3-nitro-4-( $\beta$ -aminoäthylamino)-phenyl]-tetramethylen-  
diamin

18,3 g (0,027 Mol) N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[3-nitro-4-chlor-phenyl]-tetramethyldiamin werden in 37 cm<sup>3</sup> (0,44 Mol) auf eine Temperatur von 95°C erhitztem Äthyldiamin-Monohydrat gelöst. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten auf einem siedenden Wasserbad belassen, hierauf abgekühlt und unter Rühren in 350 cm<sup>3</sup> Wasser eingetragen. Nach dem Absaugen wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 20 g N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[3-nitro-4-( $\beta$ -aminoäthylamino)-phenyl]-tetramethyldiamin, welches nach dem Umkristallisieren aus Propanol und Trocknen im Vakuum bei 90°C einen Schmelzpunkt von 160°C aufweist.

Analyse	berechnet für $C_{32}H_{38}O_8N_8S_2$	gefunden
N %	15,43	15,45 - 15,60
S %	8,83	8,81 - 8,93

**3. Stufe:** Herstellung von N,N'-Di-[3-nitro-4-( $\beta$ -aminoäthyl-  
amino)-phenyl]-tetramethyldiamin

009845/1699

BAD ORIGINAL

117 g (0,161 Mol) der Di-benzolsulfonylverbindung gemäss Stufe 2 werden in 1170 cm<sup>3</sup> 48%ige Bromwasserstoffsäure eingetragen und 45 Minuten unter Rückflusskühlung erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf -10°C abgekühlt; sodann werden 1000 cm<sup>3</sup> absol. Äthylalkohol hinzugefügt, worauf das in Form des Tetrabromhydrates erhaltene Produkt in einer Menge von 68 g abfiltriert wird.

Dieses Tetrabromhydrat liefert nach Behandlung mit einer 2n-Natriumcarbonatlösung, Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 90°C das N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -amino-äthylamino)-phenyl-tetramethyldiamin, welches nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol bei 195°C schmilzt.

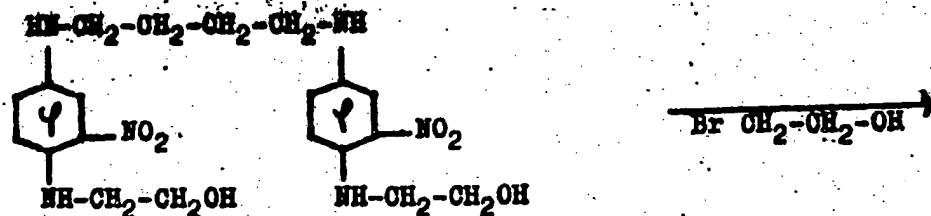
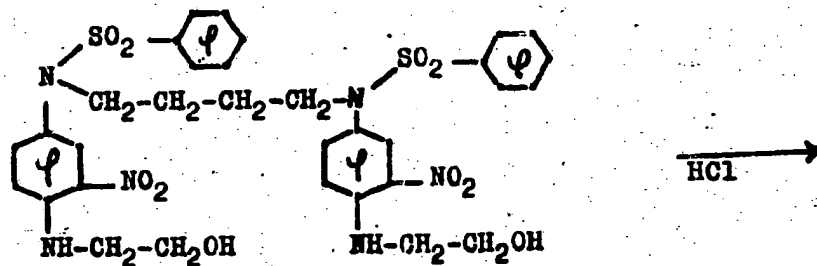
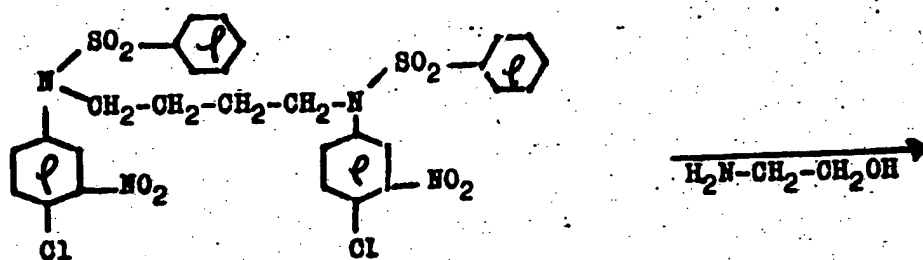
Analyse	berechnet für $C_{20}H_{30}N_6O_4$	gefunden
C %	53,81	54,00 - 53,92
H %	6,73	6,76 - 6,69
N %	25,11	25,30 - 25,28

B e i s p i e l 8 und 9: Herstellung von N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyäthyl-amino)-phenyl-tetramethyldiamin und von N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-phenyl-N,N'-bis- $\beta$ -hydroxyäthyl-tetramethyldiamin

BAD ORIGINAL

009845/1699

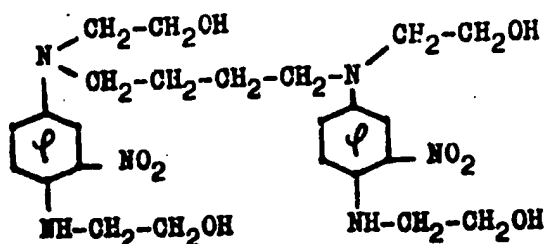
**B e i s p i e l 8 u. 9 Herstellung von N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)-phenyl]-tetramethyldiamin und von N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)-phenyl]-N,N'-bis- $\beta$ -hydroxyethyl]-tetramethyldiamin**



**BEISPIEL 8**

009845/169a

BAD ORIGINAL



## BEISPIEL 9

**Beispiel 8:** Herstellung von N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-(8-hydroxyäthylamino)-phenyl-7-tetramethylendiamin

1. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-  
[3-nitro-(8-hydroxyäthylamino)-phenyl]-tetramethylen-  
diamin

Zu 468 g (7,68 Mol) Äthanolamin, welches vorher auf 120°C erhitzt wurde, werden unter Rühren 174 g (0,256 Mol) des nach dem im vorhergehenden Beispiel Stufe 1 beschriebenen Verfahren hergestellten Chlorderivates hinzugefügt, wobei die Zugabe so geregelt wird, dass eine Temperatur von 120 bis 130°C aufrecht erhalten wird, da die Reaktion exotherm ist. Nach beendeter Zugabe kühlt man die Reaktionsmischung ab und giesst in 3 l Wasser. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt, mit n-Salzsäure und anschliessend mit Wasser gewaschen, sodann bei 90°C im Vakuum getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Dioxan und Trocknen im Vakuum bei 90°C schmilzt das Produkt bei 165°C.

BAD ORIGINAL

009845/1699

Analyse	berechnet für $C_{32}H_{36}O_{10}N_6S_2$	gefunden
N %	11,53	11,63 - 11,61
S %	8,79	8,80 - 8,93

**2. Stufe:** Herstellung von N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-phenyl-tetramethyldiamin

Man löst 152 g (0,2 Mol) N,N'-Di-Benzolsulfonyl-N,N'-di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-phenyl-tetramethyldiamin nach und nach unter Rühren in 1500 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure, welche vorher auf eine Temperatur von 85°C gebracht wurde. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf einem siedenden Wasserbad 45 Minuten lang erhitzt, dann auf -10°C abgekühlt und das in Form des Chlorhydrates erhaltene Produkt abfiltriert. Dieses Chlorhydrat ergibt nach dem Behandeln mit Ammoniak 68 g N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-phenyl-tetramethyldiamin, welches nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Trocknen im Vakuum bei 210°C schmilzt.

Analyse	berechnet für $C_{20}H_{28}O_6N_6$	gefunden
C %	53,57	53,67 - 53,70
H %	6,25	6,09 - 6,13
N %	18,75	18,70 - 18,75



## B e i s p i e l 9:

3. Stufe: Herstellung von N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-phenyl]-N,N'-bis- $\beta$ -hydroxyäthyl]-tetramethylen-diamin

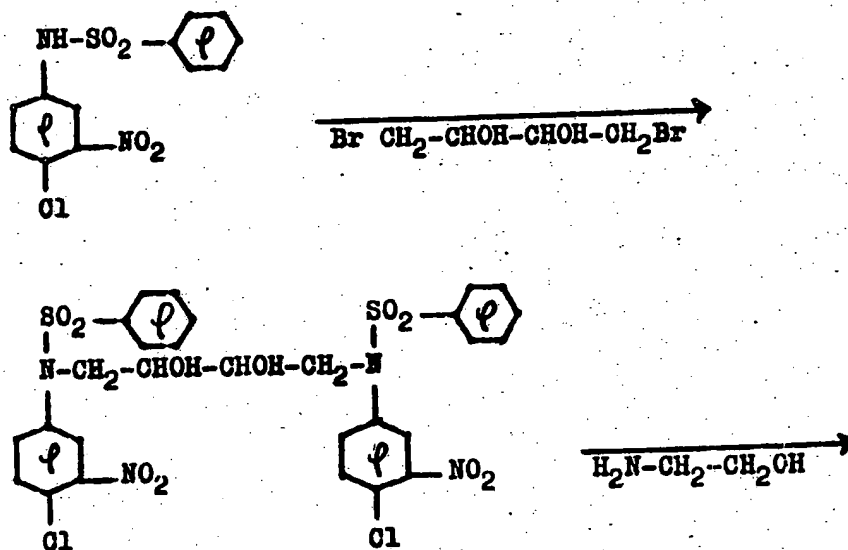
Man erhitzt 44,8 g (0,1 Mol) N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-phenyl]-tetramethylen-diamin und 108 g (0,8 Mol) Äthylenglykolbromhydrin, dem 20 cm<sup>3</sup> Wasser, 25 cm<sup>3</sup> Äthanol und 40 g Calciumcarbonat zugesetzt wurden, 2 Stunden auf einem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen und Zusatz von 400 cm<sup>3</sup> Wasser scheidet sich ein sehr dickflüssiges Öl ab. Die darüberstehende wässrige Phase wird abdekantiert und das Öl in 500 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wird sorgfältig mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, auf 0° abgekühlt und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Durch Absaugen des erhaltenen Produktes werden 56 g desselben in Form des Dichlorhydrates gewonnen. Dieses Dichlorhydrat ergibt nach dem Behandeln mit n-Natriumcarbonatlösung das N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-phenyl]-N,N'-bis- $\beta$ -hydroxyäthyl]-tetramethylen-diamin, zuerst in Form eines dickflüssigen Öles, welches aber leicht aus einer Mischung von Chloroform/Methanol kristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus der gleichen Mischung schmilzt es bei 108°C.

BAD ORIGINAL

009945/1699

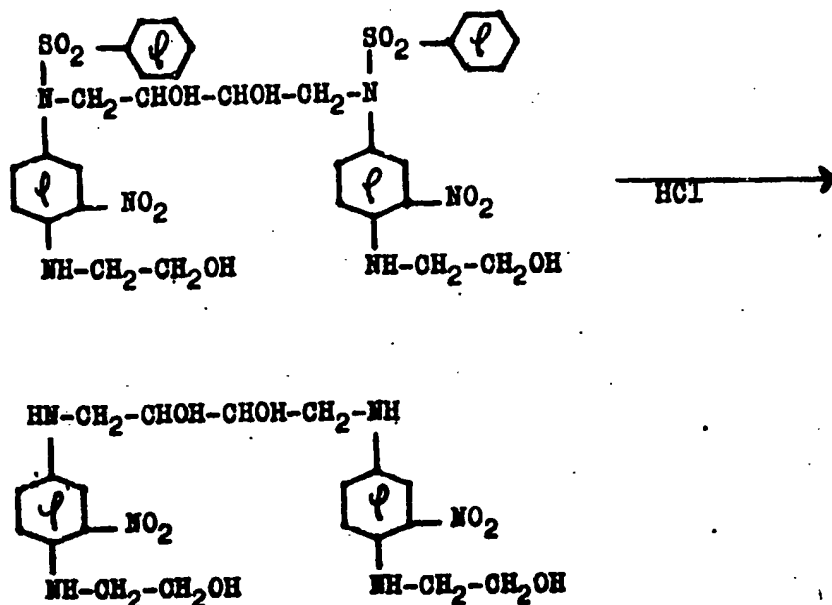
Analyse	berechnet für $C_{24}H_{36}N_6O_6$	gefunden
C %	53,73	53,77 - 53,77
H %	6,71	6,68 - 6,54
N %	15,67	15,58 - 15,65

**B e i s p i e l 10:** Herstellung von N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-(8-hydroxyäthylamino)-phenyl-2',3'-dihydroxy-butylen-(1',4')-diamin



009845/1699

BAD ORIGINAL



**1. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-  
[3-nitro-4-chlor-phenyl]-2',3'-dihydroxybutylen-  
(1',4')-diamin**

23,4 g (0,075 Mol) 2-Nitro-4-benzolsulfonylamino-1-chlorbenzol werden in 180 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid gelöst, welches vorher auf ein siedendes Wasserbad gebracht wurde. Dann werden 11,2 g (0,18 Mol) gebrannter Kalk 95 %ig und anschliessend, während die Reaktionsmischung auf dem siedenden Wasserbad belassen wird, tropfenweise noch 16,4 g (0,066 Mol) 1.4-Dibrombutandiol-(2,3) hinzugefügt. Nach zweistündigem Erhitzen wird abgekühlt und filtriert; hierauf werden 60 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt. Beim Absaugen werden 22 g N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[3-nitro-

4-chlor-phenyl]-2',3'-dihydroxy-butylen-(1',4')-diamin gewonnen, welches nach dem Umkristallisieren aus Propanol bei 160°C schmilzt.

Analyse	berechnet für $C_{28}H_{24}O_{10}S_2Cl_2$	gefunden
N %	7,88	7,72 - 7,47
S %	9,00	9,02 - 8,96

2. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[3-nitro-4-(8-hydroxyäthyl-amino)-phenyl]-2',3'-dihydroxybutylen-(1',4')-diamin

Dieses Produkt wird durch Kondensation von Athanolamin mit N,N'-Di-[Benzolsulfonyl]-N,N'-di-[3-nitro-4-chlor-phenyl]-2',3'-dihydroxy-butylen-(1',4')-diamin bei 120°C in der in der 1. Stufe des Beispiels 8 beschriebenen Weise hergestellt.

3. Stufe: Herstellung von N,N'-Di-[3-nitro-4-(8-hydroxyäthyl-amino)-phenyl]-2',3'-dihydroxy-butylen-(1',4')-diamin-dichlorhydrat

7,6 g (0,01 Mol) der in der vorhergehenden Stufe hergestellten Verbindung werden in 40 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 2 Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt; die Reaktionsmischung wird hierauf in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt. Durch Absaugen werden 4,5 g des gewünschten Produktes in Form des Dichlorhydrates gewonnen.

## ANWENDUNGSBEISPIELE

**B e i s p i e l I:** Man bereitet eine Färbelösung folgender Zusammensetzung:

N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -aminoäthylamino)-phenyl]-tetramethyldiamin-Tetrabromhydrat .....	0,77g
Isocetylphenyl-polyäthoxyäthanol .....	5 g
2n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von .....	7
Mit Wasser auffüllen auf .....	100 g

Diese Lösung wird auf kastanienbraune Haare aufgetragen und 10 Minuten lang einwirken gelassen; hierauf werden die Haare gewaschen und gespült. Man erhält eine Farbvertiefung mit einem mahagonifarbenen-violetten Reflex.

**B e i s p i e l II:** Es wird eine Färbemischung folgender Zusammensetzung hergestellt:

N,N'-Di- $\beta$ -nitro-4-( $\beta$ -aminoäthylamino)-phenyl]-tetramethyldiamin-Tetrabromhydrat .....	0,616g
4-Nitro-3-( $\beta$ -aminoäthylamino)-dimethylanilin .....	0,046g
Triton X 100 (Röhm und Haas) .....	4 g
2n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von .....	7
Mit Wasser auffüllen auf .....	100 g

Diese Mischung wird auf zu 90% weisse Haare aufgetragen und 15 Minuten einwirken gelassen; hierauf werden die Haare gewaschen und gespült. Es wird ein Blond mit einem mahagonifarbenen Reflex erhalten.

**B e i s p i e l III:** Es wird eine Färbelösung folgender Zusammensetzung hergestellt:

BAD ORIGINAL

009845/1699

Koprafettsäure-Diäthanolamid .....	3	g
Natriumsalz des Sulfates von mit 2 Mol Äthylen- oxyd oxyäthylenierten Laurylalkohol (19 % Lauryl- alkohol) .....	4	g
2-Butoxyäthanol .....	4	g
Isocetylphenyl-polyäthoxyäthanol .....	5	g
N,N'-Di-[2-nitro-4-Bis-(ß-hydroxyäthyl)- amino-phenyl]-tetramethyldiamin ...	0,43g	
4-Nitro-1,3-diaminobenzol-monoäthanolamin bis zur Erreichung eines pH-Wertes von .....	8	
Mit Wasser auffüllen auf .....	100	g

Man trägt diese Mischung auf Platinblond entfärbte Haare auf, lässt 15 Minuten einwirken, wäscht, spült und erhält ein perlmutterglänzendes Beige.

**B e i s p i e l IV:** Man bereitet eine Färbelösung der folgenden Zusammensetzung:

N,N'-Bis-ß-hydroxyäthyl-N,N'-di-3- nitro-4-(ß-hydroxyäthylamino)-phenyl- tetramethyldiamin .....	0,6	g
Isocetylphenyl-polyäthoxyäthanol .....	5	g
2-Butoxyäthanol .....	10	g
2n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von .....	9	
Mit Wasser auffüllen auf .....	100	g

Man trägt diese Mischung auf stark entfärbte Haare auf, lässt 15 Minuten einwirken, wäscht, spült und erhält einen platinfarbigen Reflex.

**B e i s p i e l V:** Man bereitet eine Färbelösung folgender Zusammensetzung:

N,N'-Bis-[diäthylaminoäthyl]-N,N'-di- 4-methylamino-3-nitro-phenyl-tetra- methyldiamin-Tetrachlorhydrat .....	0,73g	
---	-------	--

BAD ORIGINAL

009845/1699

Isooctylphenyl-polyäthoxyäthanol .....	5	g
2n-Natriumcarbonatlösung bis zur Erreichung eines pH-Wertes von .....	7,5	
Mit Wasser auffüllen auf .....	100	g

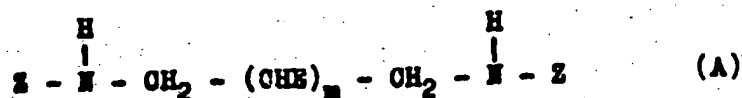
Man trägt diese Mischung auf zu 90% weisse Haare auf,  
lässt 15 Minuten einwirken, wäscht, spült und erhält ein  
helles Violett.

BAD ORIGINAL

009848/1899

# P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung neuer Farbstoffe der allgemeinen Formel (A)

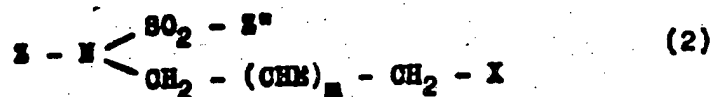


worin Z den Rest eines Nitrofarbstoffes der Benzolreihe, eines Anthrachinonfarbstoffes oder eines Azofarbstoffes, E Wasserstoff oder die Hydroxylgruppe, m eine ganze Zahl von 0 bis einschliesslich 4 bedeuten sowie deren Additionssalze mit Säuren und quaternären Ammoniumsalze, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Verbindung der allgemeinen Formel



mit einer Verbindung der Formel



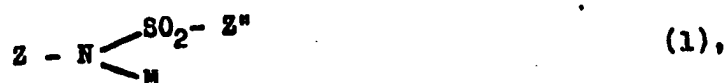
oder der Formel





worin Z und n die obige Bedeutung haben, Z" ein Phenyl- oder Tolyiradikal, M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, X Halogen, E Wasserstoff oder die Hydroxylgruppe bedeuten, kondensiert, anschliessend die Sulfonamidfunktionen hydrolysiert und die erhaltenen Produkte gegebenenfalls in Additionssalze mit Säuren überführt;

b) eine Verbindung der allgemeinen Formel



in der Z, Z" und M die angegebene Bedeutung haben, mit einem Dihalogenalkan der Formel



in Gegenwart von Dimethylformamid kondensiert, anschliessend die Sulfonamidfunktionen hydrolysiert und die erhaltenen Produkte gegebenenfalls in Additionssalze mit Säuren überführt;

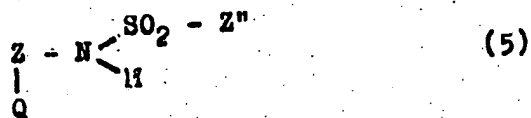
c) ein Dihalogenalkan der allgemeinen Formel



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

009845/1699

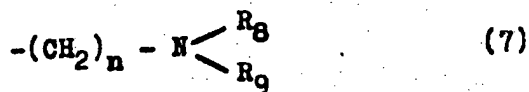
BAD ORIGINAL



in welcher Z, Z'' und M die obige Bedeutung haben und Q <sup>Halogen,</sup> wie Chlor oder Brom, bedeutet, kondensiert, das Halogenatom Q durch Reaktion mit einem Amin der allgemeinen Formel



worin R<sub>5</sub> eine niedrige Alkyl- bzw. Alkoxyalkylgruppe oder eine Kette



in welcher R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sein können und entweder Wasserstoff, ein niedriges Alkyl- oder Hydroxyalkylradikal, ein Acetylrest oder Teile eines Heterocyclus sein können und n eine ganze Zahl zwischen 2 und einschliesslich 6 bedeuten, ersetzt, anschliessend die Sulfonamidfunktionen hydrolysiert und die erhaltenen Produkte gegebenenfalls in Additionssalze mit Säuren überführt, worauf gewünschtenfalls die vorhandenen tertiären Aminfunktionen der Produkte der allgemeinen Formel (A) <sup>einem Arylhalogenid</sup> durch Umsetzung mit einem niederen Alkylhalogenid/oder

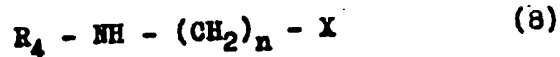
BAD ORIGINAL

009845/1699

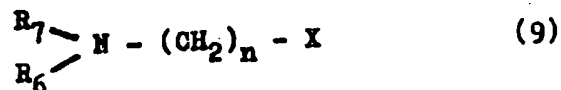
mit einem Dialkylsulfat quarternisiert werden.

2. Weitere Ausgestaltung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere primäre bzw. sekundäre Aminogruppen enthaltende Farbstoffe der allgemeinen Formel (A) durch Umsetzung mit einem halogensubstituierten aliphatischen Mono- oder Polyalkohol in Mono- oder Polyhydroxyalkylderivate überführt.

3. Weitere Ausgestaltung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine oder mehrere sekundäre Aminogruppen enthaltende Farbstoffe der allgemeinen Formel (A) durch Umsetzung mit einem primären oder sekundären Monohalogenalkylamin der Formel



worin X Halogen, n eine ganze Zahl von 2 bis einschliesslich 6 und  $R_4$  ein niedriges Alkylradikal oder mit einem tertiären Amin der Formel



in welcher X und n die oben angegebene Bedeutung haben und  $R_6$ ,  $R_7$  gleiche oder verschiedene niedrige Alkylradikale, die auch Teile eines Heterocyclus sein können, bedeuten, in

BAD ORIGINAL

Mono- oder Polyaminoalkylderivate überführt und diese gegebenenfalls in üblicher Weise quarternisiert.

4. Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Haare mit einer vorzugsweise 0,1 bis 3% wässrigen Lösung wenigstens eines Farbstoffes der Formel (A), eines Additionssalzes mit Säuren, eines quarternären Ammoniumsalzes, eines Mono- oder Polyhydroxyalkylderivates bzw. eines Mono- oder Polyaminoalkylderivates eines solchen Farbstoffes, mit einem pH-Wert von 4 bis 10, insbesondere 6 bis 9 imprägniert, 5 bis 30 Minuten lang bei 15 bis 35°C einwirken lässt, spült, wäscht und trocknet.

5. Mittel zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einer wässrigen Lösung wenigstens eines Farbstoffes der allgemeinen Formel (A) eines Additionssalzes mit Säuren, eines quarternären Ammoniumsalzes, eines Mono- oder Polyhydroxyalkylderivates bzw. eines Mono- oder Polyaminoalkylderivates eines solchen Farbstoffes besteht.

6. Mittel gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Lösung 0,1 bis 3% beträgt.

7. Mittel nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass es noch andere wasserlösliche Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe oder Anthrachinonfarbstoffe enthält.

8. Mittel nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert 4 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9 beträgt.

9. Mittel nach den Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es noch weitere in der Kosmetik übliche Zusätze, wie Riechstoffe, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Stoffe, Festiger od.dgl. enthält.

Wien, am

L'OREAL in Paris  
vertreten durch:

17.7.67/Ing.Kr/E/

BAD ORIGINAL

009845/1699